

CLIPPEDIMAGE= JP406192479A

PAT-NO: JP406192479A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06192479 A

TITLE: RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE MADE THEREWITH

PUBN-DATE: July 12, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TERATANI, HIROYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

BRIDGESTONE CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04344658

APPL-DATE: December 24, 1992

INT-CL (IPC): C08L009/00;B60C001/00 ;C08K003/04

US-CL-CURRENT: 524/511

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a bead filler rubber composition free from the deterioration of tire cords and having an enhanced modulus of elasticity and lower loss tangent by mixing a blend rubber containing specified short fibers with carbon black and a specified modified resin having a curing agent for the resin incorporated therein.

CONSTITUTION: The composition comprises (A) a blend rubber consisting of a diene rubber and a master batch rubber made by chemically combining thermoplastic polyamide fibers with a diene rubber, B carbon black in an amount of 5-90 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the diene rubber in the blend rubber; and (C) a modified novolak phenolic resin having a curing agent for the resin incorporated therein, in an amount of 2-25 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the diene rubber. This composition serves as a bead filler rubber composition free from the deterioration of tire cords and having an enhanced modulus of elasticity (like a very hard rubber) and lower loss tangent and the use of this composition can provide a pneumatic tire excellent in steering performance and bead filler durability and reduced in rolling resistance (giving reduced fuel consumption).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192479

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

---

(51)Int.Cl. C08L 9/00  
B60C 1/00  
C08K 3/04  
//C08L 9/00  
C08L 61:06 )

---

(21)Application number : 04-344658

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : TERATANI HIROYUKI

---

(54) RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE MADE THEREWITH

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a bead filler rubber composition free from the deterioration of tire cords and having an enhanced modulus of elasticity and lower loss tangent by mixing a blend rubber containing specified short fibers with carbon black and a specified modified resin having a curing agent for the resin incorporated therein.

CONSTITUTION: The composition comprises (A) a blend rubber consisting of a diene rubber and a master batch rubber made by chemically combining thermoplastic polyamide fibers with a diene rubber, B carbon black in an amount of 5-90 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the diene rubber in the blend rubber; and (C) a modified novolak phenolic resin having a curing agent for the resin incorporated therein, in an amount of 2-25 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the diene rubber. This composition serves as a bead filler rubber composition free from the deterioration of tire cords and having an enhanced modulus of elasticity (like a very hard rubber) and lower loss tangent and the use of this composition can provide a pneumatic tire excellent in steering performance and bead filler durability and reduced in rolling resistance (giving reduced fuel consumption).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192479

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	L B B	7211-4 J		
B 6 0 C 1/00				
C 0 8 K 3/04	K C T	7242-4 J		
// (C 0 8 L 9/00 61: 06)				

審査請求 未請求 請求項の数7(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-344658

(22)出願日 平成4年(1992)12月24日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 寺谷 裕之

東京都小平市小川東町3-5-8-102

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外2名)

(54)【発明の名称】 ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤ

(57)【要約】

【目的】 タイヤのコードを劣化することなく、高弾性率化(超硬質ゴム)、低ロス特性に優れたビードフィラーゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供する。

【構成】 (1)ナイロンのような熱可塑性ポリアミド短繊維とジエン系ゴムとを化学結合してなるマスターバッチゴムとジエン系ゴムとからなるブレンドゴム(2)カーボンブラック及び(3)ヘキサメトキシメチルメラミンのような樹脂硬化剤が内添加されたノボラック型オイル変性フェノール系樹脂等、を含有するビードフィラーゴム組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)熱可塑性ポリアミド短繊維とジエン系ゴムとを化学結合してなるマスターバッチゴムと、少なくとも1種のジエン系ゴムとからなるブレンドゴムと、(2)ブレンドゴム中のジエン系ゴム100重量部に対し5～90重量部の、カーボンブラックと、(3)該ジエン系ゴム100重量部に対し2～25重量部の、樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂と、を含有することを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】 前記熱可塑性ポリアミド短繊維の配合量が、ブレンドゴム中のジエン系ゴム100重量部に対して2.5～50重量部であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項3】 前記ノボラック型変性フェノール系樹脂が、変性剤としてロジン油、トール油、カシュー油、リノール酸、キシレン、メシチレン、ニトリルゴムから選ばれた少なくとも1種により変性された樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項4】 前記樹脂硬化剤が、ヘキサメチレンテトラミン、バラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニア、 $\alpha$ -ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項5】 前記マスターバッチのジエン系ゴムが、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴムから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のゴム組成物。

【請求項6】 請求項1に記載のゴム組成物をビードフィラーゴムとして用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項7】 カークス用コードがポリエステル繊維であることを特徴とする請求項6に記載の空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なゴム組成物、特にビードフィラーゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに係り、より詳しくは、タイヤのコードを劣化することなく、高弾性率化(超硬質ゴム)、低ロス特性に優れたビードフィラーゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ラジアルタイヤのビード部構造は、タイヤとして要求される運動性能と耐久性能を満足するために、種々の検討がなされている。また、近年の二酸化炭素排出量の増加に伴う地球の温暖化現象が懸念され、自動車及び自動車部品に対して燃費性向上を目的とした対策が要求され、タイヤに対しても、転がり抵抗の低減に

よる燃費性能の向上が要請されている。

【0003】その対策として、ビード補強層をビード部に配置することによって、タイヤの運動性能、耐久性能を改善させる試みがなされているが、このようなものは製造工程が多くなり、生産性が著しく劣るといった欠点を有していた。

【0004】他の試みとして、超硬質ゴムをビード部に配置することにより運動性能を改善することは、実公昭47-16084号、仏国特許第1,260,138号、米国特許第4,067,373号等に記載されている。しかし、タイヤ走行中の複雑な入力下にあるビードフィラーゴムとしての機能を十分に発揮させて、その上でタイヤとして必要な耐久性等を持たせることについて殆ど考慮されていない。

【0005】また、特公昭57-30856号に記載されているように、天然ゴムやポリブタジエンゴム等とノボラック型フェノール系樹脂及び/又はノボラック型変性フェノール系樹脂及び樹脂硬化剤の系にカーボンブラックを併用すると、耐久性に優れたビードフィラーゴム組成物が得られることが知られているが、これらの技術は、樹脂とゴムの混練物に樹脂硬化剤を配合しゴムの中で硬化させるため、硬化効率が悪く更に相当量の樹脂が未反応で残ってしまう。

【0006】そこで、ビードフィラーゴムとして所望の硬度を得るためには、樹脂の配合量を多くするか又は樹脂硬化剤を増量する必要がある。しかし、樹脂の配合量を更に増加すれば所望の硬度を得られるが、これに伴って未反応の樹脂も増加し、これら未反応樹脂は単なる異物としてゴム組成物の機械的特性、特に疲労寿命やクリープ性を低下させたり、発熱性が大きくなって、タイヤの破壊寿命が短くなるといった問題を有していた。一方、硬化剤例えばヘキサメチレンテトラミンを増量すると、タイヤ加硫中やタイヤ走行中にアンモニアが発生し、隣接するカーカス層の補強コードとして広く用いられているポリエステル繊維のアミン劣化による強力低下が起こり、特にタイヤを高温で加硫した場合に問題があった。

【0007】この問題を解決するために、ノボラック型フェノール系樹脂を動植物油等のオイルで変性すると共に、該樹脂に樹脂硬化剤として例えばヘキサメチレンテトラミンを内添加して自己硬化性を付与することによりゴムの補強硬化を高め、アンモニアの発生量を抑制し、ポリエステル繊維のアミン劣化による強力低下を軽減する方法が特開平2-222432号に記載されている。この方法では加硫時に発生するアンモニア量が抑制でき、タイヤ性能の向上は認められるが、加硫における生産性を向上させるために高温短時間の加硫を行うと、アンモニア発生抑制効果が低下し、ポリエステル繊維が高温加硫条件下で徐々に劣化してしまうという欠点も有していた。

【0008】一方、高弾性率化された強化ゴム組成物を得るために、加硫可能なゴムに短繊維を配合することは、従来より行われている。例えば特公平1-17494号には、ゴムとそれに埋封したナイロン繊維が、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を介してグラフト結合している強化ゴムの記載がある。しかし、この方法では、熱に対して反応性が高いレゾール型アルキルフェノール樹脂を使用しているため、ナイロン繊維とゴムとのグラフト結合の調節が難しく、使用できるゴムも限定され、そのうえ、ナイロン含量の少ない強化ゴム組成物しか得ることができなかった。

【0009】これを解決するために、特公平3-21572号には、粘着付与剤を配合した合成ゴムに熱可塑性ポリアミドの微細な繊維状物を分散させ、この界面において、該ポリアミドと合成ゴムとをノボラック型フェノール樹脂を介してグラフト結合させる方法が記載されているが、この方法ではゴム、ポリアミド及び樹脂の混練物に樹脂硬化剤を配合し、ゴムの中で硬化させるため、前記のような種々の問題があった。また、特公平3-49932号には、芳香族ポリアミドパルプとフェノール系樹脂をゴムに混練することにより短繊維補強と樹脂補強を行い、これらによって高弾性率化できることが記載されている。しかし、この技術ではゴム分子とポリアミドパルプ短繊維とが直接結合していないので、補強効率が低く、更に短繊維自体がゴム中での破壊核として作用し、ゴムの疲労耐久性とクリープ性を著しく低下させる欠点を、またパルプ状の繊維をバンバリーミキサー等の混練機を用いてゴム中に分散させるため、分散レベルが極めて低く、ある量を越えると短繊維の配合量に対する補強効果が低下し、更に増量されると、混練、押出しが極めて困難となる欠点を、有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ビードフィラーゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤは、未だ問題を解決できないまま現在に至っている。

【0011】本発明は、タイヤコードを劣化することなく、高弾性率化（超硬質ゴム）、低ロス特性に優れたゴム組成物の提供が第1の目的である。更に、本発明はこのゴム組成物を用いて、操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）、かつビードフィラー耐久性に優れた空気入りタイヤの提供が第2の目的である。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のゴム組成物は、（1）熱可塑性ポリアミド短繊維とジエン系ゴムとを化学結合してなるマスターバッチゴムと、少なくとも1種のジエン系ゴムとからなるブレンドゴムと、（2）ブレンドゴム中のジエン系ゴム100重量部に対し5〜90重量部の、カーボンブラックと、（3）該ジエン系ゴム100重量部に対し2〜25重量部の、樹脂

硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂と、を含有することを特徴とする。

【0013】請求項2記載のゴム組成物は、請求項1において、前記熱可塑性ポリアミド短繊維の配合量が、ブレンドゴム中のジエン系ゴム100重量部に対して2.5〜50重量部であることを特徴とする。

【0014】請求項3記載のゴム組成物は、請求項1において、前記ノボラック型変性フェノール系樹脂が、変性剤としてロジン油、トール油、カシュー油、リノール酸、キシレン、メシチレン、ニトリルゴムから選ばれた少なくとも1種により変性された樹脂であることを特徴とする。

【0015】請求項4記載のゴム組成物は、請求項1において、前記樹脂硬化剤が、ヘキサメチレンテトラミン、バラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニア、 $\alpha$ -ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

【0016】請求項5記載のゴム組成物は、請求項5において、前記マスターバッチのジエン系ゴムが、天然ゴム、合成イソプレンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴムから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする。

【0017】請求項6記載の空気入りタイヤは、請求項1に記載のゴム組成物をビードフィラーゴムとして用いたことを特徴とする。

【0018】請求項7記載の空気入りタイヤは、請求項6において、カーカス用コードがポリエステル繊維であることを特徴とする。

【0019】本発明者らは短繊維補強ゴム、フェノール系樹脂及び樹脂硬化剤の性質、及びこれらの反応性等に着目し鋭意検討を重ねた結果、ゴム分子とポリアミドとが化学的に結合した短繊維補強ゴムマスターバッチ、カーボンブラック及びフェノール系樹脂を組み合わせることにより、タイヤコードを劣化することなく、高弾性率化と低ロス特性を両立でき、極めて優れたビードフィラーゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】特に、ジエン系ゴムの中に分散している熱可塑性ポリアミドがゴム分子とグラフト結合等をしていいる短繊維補強ゴムマスターバッチ、カーボンブラック及び、硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂から成る組成によって、硬化反応効率を向上させ、アンモニアの発生を抑えることができ、このビードフィラーゴム組成物を用いることによって、軽量性、操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）、かつ、ビードフィラー耐久性に優れたタイヤを得ることができる。

【0021】以下に本発明を詳細に説明する。本発明では、熱可塑性ポリアミド短繊維とジエン系ゴムとを化学

結合してなるマスターバッチと、少なくとも1種のジエン系ゴムとからなるブレンドゴムが用いられ、そのジエン系ゴムには、例えば、天然ゴム(NR)、合成イソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、塩素化ブチルゴム(CIIR)、臭素化ブチルゴム(BIIR)及びエチレン-プロピレンゴム(EPDM)等が挙げられる。

【0022】前記熱可塑性ポリアミドとしては、例えば融点が190~235℃、好ましくは190~225℃、より好ましくは200~220℃のポリアミドが用いられ、例えばナイロン6、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン611、ナイロン612等のナイロンを挙げることができる。このポリアミドの量は、マスターバッチであるポリアミド補強ゴムにジエン系ゴムを更に混練することにより、適宜調整することができる。また、本発明のゴム組成物の中で、熱可塑性ポリアミドは短繊維の形で含まれる。物性面及び加工面より、短繊維としてのポリアミドの量という見方が必要で、ゴム組成物中の短繊維量は、組成物中のジエン系ゴム100重量部に対して、2.5~50重量部、好ましくは、5~30重量部である。2.5重量部未満では、短繊維補強の効果がゴム組成物の物性に現れず、50重量部を越えると、ゴム組成物製造上、混練り及び押出しが困難となるため好ましくない。

【0023】本発明のゴム組成物における熱可塑性ポリアミド短繊維は、ゴム分子と何らかの結合状態であればよいが、例えばグラフト結合等、化学的に結合していることが好ましい。この短繊維は、その断面が円形であり、平均径は0.05~0.8μmで、かつ、その90重量%以上が1μm以下であり、その繊維長は10μm以上で、かつ、その90重量%以上が1000μm以下のものが好ましい。

【0024】本発明におけるカーボンブラックの配合量は、前記ジエン系ゴム100重量部に対して、5~90重量部、好ましくは10~70重量部、更に好ましくは20~60重量部である。5重量部未満では、補強効果を与えるのに必要な量のフェノール系樹脂を均一に分散させるのに不十分で、一方、90重量部を越えるとゴムが脆くなり、ゴム組成物の耐久性が極端に悪化するため好ましくない。

【0025】カーボンブラックの作用について付言すれば、ジエン系ゴムとノボラック型変性フェノール系樹脂は非相溶で海島状の大きな相分離状態となるが、これにカーボンブラックを併用していくと、通常のゴム混練り方法にて、ゴム中で樹脂は大きな相分離状態から、通常のゴムとカーボンブラック系に見られるようなカーボンブラックの分散状態に近い領域まで均質に分散されるようになり、従来の樹脂補強ゴムには見られなかった耐久性に優れた超硬質ゴム組成物が得られる。このような意

味からも、カーボンブラックは本発明に不可欠の要素である。

【0026】前記ノボラック型変性フェノール系樹脂としては、ノボラック型フェノール-ホルムアルデヒド縮合物、ノボラック型置換フェノール-ホルムアルデヒド縮合物を基本として変性したものが含まれる。

【0027】上記樹脂に対して用いる変性剤としては、ロジン油、トール油、カシュー油、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸等のオイル、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素及びニトリルゴム等のゴムの中、少なくとも1種を用いることができる。この中では、カシュー油が好ましい。これらの樹脂の量は、組成物中の全ジエン系ゴム100重量部に対し、2~25重量部、好ましくは5~20重量部である。樹脂の量が2重量部未満では樹脂を添加した効果が殆ど得られず補強効果は期待できない。また25重量部を越えると過剰の樹脂が凝集体を形成し相分離を起こし、ゴム組成物の物性を著しく低下させるため好ましくない。

【0028】前記ノボラック型変性フェノール系樹脂に内添加される樹脂硬化剤としては、加熱によりホルムアルデヒドを発生するホルムアルデヒド供与体が使用される。例えば、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニア、α-ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素等が挙げられ、好適にはヘキサメチレンテトラミン及びヘキサメトキシメチルメラミンが使用される。特に好ましくは、ヘキサメトキシメチルメラミンである。

【0029】また、前記ポリアミド短繊維とのマスターバッチであるジエン系ゴムに対して粘着付与の効果を有する粘着付与剤を、この系に添加してもよく、粘着付与剤としては、前記ジエン系ゴムに対して相溶性に優れ、非反応性ないしは極めて反応性が低く、加熱によつてはジエン系ゴムと実質的に反応しないものを使用することができる。例えば、クマロンインデン樹脂等のクマロン樹脂、非反応性フェノール樹脂等の非反応性フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノールアセチレン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ポリテルペン樹脂、炭化水素系粘着化樹脂やポリブテン等の石油系炭化水素樹脂、樹脂酸亜鉛等のロジン誘導体及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0030】次に本発明におけるゴム組成物の製造方法について述べる。ここで用いる材料及びその量は前記した通りである。ジエン系ゴム、熱可塑性ポリアミド及び粘着付与剤(必要に応じて)を熱可塑性ポリアミドの融点~270℃の温度で、混練りし、押出し、次に巻き取れば、短繊維補強ゴムマスターバッチが得られるが、その後、これを熱可塑性ポリアミドの融点以下で圧延又は延伸してもよい。

【0031】更に得られたマスターバッチ（グラフト結合により、ジエン系ゴムを熱可塑性ポリアミド繊維状物で補強したもの）に対し、配合物中のポリアミド繊維配合量を目的量に調節するため、ジエン系ゴムを適宜追加し、これとカーボンブラック、及び樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂等の配合物をバンバリーミキサーにて混練りし、目的のゴム組成物を得ることができる。

【0032】本発明では、前記以外にもゴム工業で通常使用されている硫黄、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、カーボンブラック以外の例えばシリカ等の充填剤、プロセスオイル等を適宜添加してもよい。

【0033】ここで、本発明のゴム組成物の加硫物特性について述べれば、ポリアミド短繊維の配向方向における動的弾性率 $E'$ が、 $2.0 \times 10^8$ 以上であり、また、この配向方向に対して垂直方向における $\tan \delta$ が、0.20以下であり、更に、この配向方向の $E'_p$ と垂直方向の $E'_v$ との比 $E'_p/E'_v$ が1.5/1~3.0/1であることが、タイヤ性能を一層向上する観点で好ましい。

【0034】本発明のゴム組成物は、高弾性率化（超硬質ゴム）、低ロス特性に優れているので、これをタイヤ用ビードフィラーゴムとして用いると、軽量性、操縦安定性、低転がり抵抗性（低燃費性）かつビードフィラー耐久性に優れた空気入りタイヤが得られる。この特徴は、特にカーカス層の補強コードとしてポリエステル繊維を用いる空気入りタイヤにおいて顕著である。このゴム組成物は、タイヤ以外の超硬質ゴムを要求する製品例えばベルト補強用等にも好適に使用できる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明の主旨を越えないかぎり本実施例に限定されるものではない。

【0036】本発明においては、短繊維補強マスターバッチ、樹脂硬化剤内添加ノボラック型オイル変性フェノール系樹脂に関して以下のものを用いた。

1. 短繊維補強マスターバッチ

UBE-FRR-NR〔商品名：宇部興産（株）〕

配合 天然ゴム 100重量部

6-ナイロン<sup>1)</sup> 50重量部

粘性付与剤<sup>2)</sup> 2重量部

1) 融点：221℃、分子量：3×10<sup>4</sup>

2) 非反応性フェノール・ホルムアルデヒド樹脂

なお、本マスターバッチは、バンバリーミキサーにて他のジエン系ゴムと混練りすることにより、ポリアミド（6-ナイロン）の配合量を適宜調節することができる。

2. 硬化剤内添加ノボラック型オイル変性フェノール系樹脂

下記に合成例を示した。

【0037】〔合成例1〕1リットルのガラス製フラスコにカシュー油で変性したノボラック型フェノール系樹脂（融点80℃）200g、水150g及びアラビアゴム4gを仕込み、攪拌しながら内容物を95℃に昇温した。ヘキサメチレンテトラミン20gを水150gに溶解した液をこれに加え、攪拌しながら15分間かけて液温を95℃に保持して反応を行った。次に、内容物を30℃に低下せしめ、500gの水を添加した後、ろ紙によるろ過により、固液を分離し、水洗いを行い、樹脂粒子を得た。この樹脂を減圧（5mmHg以下）下で35℃、24時間の乾燥を行い、樹脂硬化剤内添加ノボラック型変性フェノール系樹脂粒子として樹脂Aを得た。

【0038】〔合成例2〕ヘキサメチレンテトラミンの代わりに、ヘキサメトキシメチルメラミンを用いた以外は、合成例1と同様にして、樹脂硬化剤内添加ノボラック型変性フェノール系樹脂粒子として樹脂Bを得た。

【0039】〔実施例1~6及び比較例1~5〕表1に示した配合内容による各種ゴム組成物を作成し、動的弾性率 $E'$ 、動的損失係数 $\tan \delta$ 及びポリエチレンテレフタレート（PET）の強力保持率（ポリエステル繊維コードへの影響）を測定した。結果を表2に示した。

【0040】次にタイヤへの効果を検討するため、図1に示すタイヤ、即ちベルト層として2プライのスチールコード層と、カーカス層として1500d/2のPET繊維からなる層の1プライを備えたサイズ165SR13のタイヤであり、カーカスプライの折り返しをリムフランジの近傍の低い位置に留めた供試空気入りタイヤ10において、ビードフィラー14のゴム組成物として、表1に示す実施例1~6、比較例1~5の配合ゴムを用いて短繊維の配向方向16をビードワイヤー12に平行としたタイヤを作成し、転がり抵抗性（RR）、操縦性及び特殊耐久ドラム試験（PET強力保持率）を行った。結果を表2に示した。

【0041】なお、各種の評価方法は以下の通りである。

（1）動的弾性率 $E'$ 、動的損失係数 $\tan \delta$

岩本製作所の粘弾性スペクトロメーター（VES・Fタイプ）を用いて、試料片厚さ2mm、幅4.7mm、長さ20mm、静的に5%伸長させた状態での動的歪み1%

40 %、周波数50Hzの条件により室温にて測定した。

（2）PET強力保持率

ポリエステル繊維コードへの影響を検討するため、PET繊維コードを、ゴム組成物中に埋設し、160℃90分の条件で加硫後、コードを取り出し、コード強力を測定し、オリジナル（加硫前）のコード強力と対比してPET強力保持率を求めた。

（3）操縦性（コーナリングパワー（CP）指数）

外径3000mmのドラム上に内圧2.0kg/cm<sup>2</sup>に充填した供試タイヤを設置し、荷重300kgfを負荷させた後、30km/hの速度で30分間予備走行さ

せ、無負荷状態で、内圧 $2.0\text{ kg/cm}^2$ に再調整し、再度 $300\text{ kgf}$ の荷重を負荷し、同一直径の前記ドラム上でスリップ・アングルの、最大 $\pm 14^\circ$ まで正負連続してつけ、正負各角度でのコーナリングフォース(CF)を測定し、次式でコーナリングパワー(CP)を決めた。操縦性はコントロールタイヤ(比較例1)に対するCP指数で表されており、指数の大きい方が良いと判断する。

【0042】 $CP(\text{kg/deg}) = \{CF(1^\circ) + CF(2^\circ)/2 + CF(3^\circ)/3 + CF(4^\circ)/4\}/4$

(4) 転がり抵抗指数(RRC指数)

外径 $1708\text{ mm}$ のドラム上に内圧 $2.0\text{ kg/cm}^2$ に充填した供試タイヤを設置し、荷重 $300\text{ kgf}$ を負荷させた後、 $80\text{ km/h}$ の速度で30分間予備走行させ、空気圧を再調整し、 $200\text{ km/h}$ の速度までドラム回転速度を上昇させた後、ドラムを惰行させ、 $185\text{ km/h}$ から $20\text{ km/h}$ までドラム回転速度が低下するまでの慣性モーメントから算出した。

【0043】(タイヤの転がり抵抗) =  $[-ds/dt \{Id/Rd^2 + It/Rt^2\} - (\text{ドラム単体の抵抗})]$

式中、 $Id$ はドラムの慣性モーメント、 $It$ はタイヤの慣性モーメント、 $Rd$ はドラム半径、 $Rt$ はタイヤ半径である。

【0044】上記の式にて求めた $50\text{ km/h}$ 時の転が\*

\*り抵抗値を代表値として求めた。なお、測定は $24 \pm 2^\circ\text{C}$ にコントロールされた室内で実施した。指数化は下記式の値の小数点以下を四捨五入して表した。

【0045】(転がり抵抗指数) =  $\{(\text{テストタイヤ代表値}) / (\text{コントロールタイヤ代表値})\} \times 100$

この結果、転がり抵抗指数が小さい方が良好な燃費性であることを示すことになる。

【0046】転がり抵抗指数の測定時の荷重は $300\text{ kgf}$ であり、転がり抵抗指数の測定法は一軸惰行式である。

(5) 特殊耐久ドラム試験とタイヤでのPET強力保持率

タイヤを、 $41/2$ Jリムに組み、カーカスプライの折り返し端部に集中する歪エネルギーが実車通常走行時の約4倍となるような過荷重、過内圧の条件で直径 $1.7\text{ m}$ の金属ドラム上に圧着して $60\text{ km/h}$ の速度で走行させ、カーカスプライ折り返し端部に故障が発生するまでの走行距離で示し、 $30000\text{ km}$ まで走行すれば合格とした。また、その時のタイヤからPETコードを取り出し、コード強力を測定して走行前後のレベルをオリジナルのコード強力と対比してPET強力保持率を求めた。

【0047】

【表1】

	実 施 例						比 較 例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
天然ゴム	80	40	15	40	0	40	100	75	100	75	40
SBR	—	—	25	—	—	—	—	25	—	25	—
FRR-NR (短繊維量)	30 (10)	90 (30)	90 (30)	90 (30)	150 (49)	90 (30)	—	—	—	—	90 (30)
カーボンブラック <sup>1)</sup>	50	←	←	←	←	←	80	←	←	←	←
プロセスオイル	10	←	←	←	←	←	10	←	←	←	←
酸化亜鉛	5	←	←	←	←	←	5	←	←	←	←
老化防止剤 <sup>2)</sup>	1.5	←	←	←	←	←	1.5	←	←	←	←
加硫促進剤 <sup>3)</sup>	1	←	←	←	←	←	1	←	←	←	←
硫黄	5	←	←	←	←	←	5	←	←	←	←
ステアリン酸	2.5	←	←	←	←	←	2.5	←	←	←	←
ヘキサメチレン テトラミン	—	—	—	—	—	—	5	3	←	←	←
ノボラック型 フェノール樹脂	—	—	—	—	—	—	25	15	←	←	←
樹脂A (合成例1)	15	10	10	20	10	—	—	—	25	15	—
樹脂B (合成例2)	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—

1) HAF

2) ノクラック6C

3) ノクセラーHSA



11

12

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ゴム組成物物性											
E' ( $\times 10^8$ dyn/cm <sup>2</sup> )							13.1	13.9	13.8	14.3	
縦方向方向*	20.0	27.0	27.7	32.1	38.0	34.5					15.0
横方向垂直方向*	10.5	12.0	12.5	13.1	16.1	13.2					8.3
tan $\delta$							0.210	0.202	0.209	0.207	
縦方向方向*	0.26	0.310	0.311	0.322	0.351	0.320					0.300
横方向垂直方向*	0.110	0.125	0.130	0.145	0.170	0.124					0.210
PET強力保持率(%)	85	90	90	84	90	100	78	81	83	85	100
タイヤ性能											
操縦性C/P指数	102	103	103	105	106	106	100	101	101	101	96
RRC指数	90	91	92	94	96	91	100	100	100	100	96
PET強力保持率(%)											
3万km走行前	83	96	96	92	96	100	90	90	91	93	100
3万km走行後	89	92	92	87	92	97	72	81	84	89	96

\*) ポリアミド短繊維の配向に対する方向性

【0049】表2から明らかなように、本発明のゴム組成物は比較例と比べて、高動的弾性率、低動的損失係数を同時に満足し、PET強力保持率の値から、ポリエステル繊維コードへの影響も良好であることがわかる。このことは高弾性率、低ロス特性つまり低燃費性等に優れた、バランスのとれたゴム組成物であることを示している。また、本発明のゴム組成物をビードフィラーゴムとして用いたタイヤは、表2にからわかるように、低転がり抵抗性つまり低燃費性に優れ、しかも操縦性を向上させ、かつPET劣化によるビードフィラー耐久性をも満足していることがわかる。

【0050】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は上記構成としたの\*

\*で、タイヤコードを劣化することなく高弾性率化、低ロス特性に優れた効果を有し、また、このゴム組成物を用いた空気入りタイヤは操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）、かつビードフィラー耐久性に優れた効果を有する。

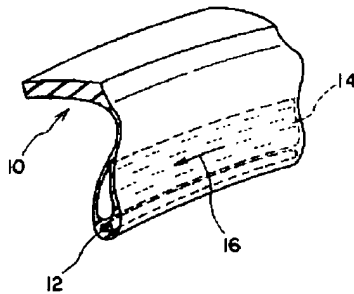
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る、空気入りタイヤのビード周りの斜視図である。

【符号の説明】

- 10 空気入りタイヤ  
 12 ビードワイヤー  
 14 ビードフィラー  
 16 短繊維の配向方向（ビードワイヤーに平行）

【図1】



- 10 空気入りタイヤ  
 12 ビードワイヤー  
 14 ビードフィラー  
 16 短繊維の配向方向（ビードワイヤーに平行）